

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

特開平11-106225

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int. Cl. °

C03B 20/00

C03C 15/00

識別記号

F I

C03B 20/00

C03C 15/00

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D : (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-282757

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 9 月30日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目22番 2 号

(72) 発明者 稲木 恭一

東京都新宿区西新宿 1 丁目22番 2 号 信越
石英株式会社内

(72) 発明者 瀬川 徹

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地

信越石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

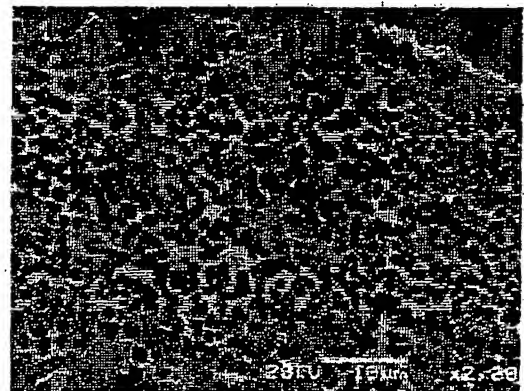
(54) 【発明の名称】 表面に凹凸を有する石英ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 表面に球状または楕円球状を有し、マイクロクラックの発生がなく、該マイクロクラックに起因するパーティクルや不純物元素による汚染がなく、しかも二酸化珪素などの酸化膜との密着性に優れ、洗浄が容易な石英ガラスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に凹凸を有する石英ガラスであって、前記凹凸が直径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の球状または楕円球状であることを特徴とする表面に凹凸を有する石英ガラスおよび石英ガラス表面に $100\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜を形成したのち、HF 溶液またはフッ素を含有する雰囲気などで処理する前記石英ガラスの製造方法。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に凹凸を有する石英ガラスであって、前記凹凸が直径10 μ m以下の球状または楕円球状であることを特徴とする表面に凹凸を有する石英ガラス。

【請求項2】球状または楕円球状の凹凸を少なくとも10000ヶ/mm²有することを特徴とする請求項1記載の表面に凹凸を有する石英ガラス。

【請求項3】石英ガラス表面にマイクロクラックが存在しないことを特徴とする請求項1又は2記載の表面に凹凸を有する石英ガラス。

【請求項4】石英ガラス表面に100 μ m以下の薄膜を形成したのち、エッチング処理することを特徴とする表面に凹凸を有する石英ガラスの製造方法。

【請求項5】薄膜が有機物質からなる薄膜であることを特徴とする請求項4記載の表面に凹凸を有する石英ガラスの製造方法。

【請求項6】有機物質が分子中に酸素、リン、珪素、フッ素、窒素または金属の各原子の少なくとも1つを有する有機化合物またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項5記載の表面に凹凸を有する石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面に凹凸を有する石英ガラスおよびその製造方法、さらに詳しくは表面に微細な凹凸を有する半導体工業用石英ガラスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の製造には高純度で、比較的耐熱性が高く、しかも耐薬品性の高い石英ガラス製治具が広く使われている。そして前記治具の表面には意識的に凹凸を設けることが多く、例えば実公昭61-88233号公報には内面が凹凸面にされたLPCVD用炉心管が、また、特開平1-170019号公報にはウエハー載置溝の表面がサンドブラストで凸部が形成されたウエハー載置用ポートがそれぞれ記載されている。こうした石英ガラス表面の凹凸は、いわゆるフロスト処理で形成するのが一般的であるが、フロスト処理は結晶質二酸化珪素粉を吹き付け、石英ガラス表面を削り取る処理であるところから、凹凸の形成とともにマイクロクラックが発生し、石英ガラスの赤外線散乱反射率を変化させるばかりでなく、その後のHF溶液によるエッチング処理で、マイクロクラックが選択的にエッチングされて粗面化され、そこにエッチング処理液が付着したり、或はパーティクルが発生し、半導体製品を汚染する等の問題があった。また、フロスト処理で得た石英ガラスは、その凹凸が大きく半導体素子製造におけるCVD工程で形成する二酸化珪素膜などの酸化膜との密着性が悪く剥離し易いなどの欠点もあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、石英ガラス表面に10 μ m以下の球状または楕円球状の凹凸を有し、マイクロクラックの発生がない石英ガラスを用いて作成した半導体処理用部材は、半導体製品を不純物元素やパーティクルで汚染することのなく、しかも半導体製造のCVD工程で形成する酸化膜との密着性に優れ熱サイクルにおいても剥離しにくいことを見出した。そして前記表面に凹凸を有する石英ガラスはその表面に100 μ m以下の薄膜を形成し、それをHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理することで容易に製造できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0004】本発明は、表面に球状または楕円球状の凹凸を有し、マイクロクラックのない石英ガラスを提供することを目的とする。

【0005】また、本発明は、CVD工程で形成される酸化膜との密着性に優れ、パーティクルや不純物元素による半導体製品の汚染がなく、かつ洗浄が容易な半導体処理用石英ガラス部材を提供することを目的とする。

【0006】さらに、本発明は、上記石英ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、表面に凹凸を有する石英ガラスであって、前記凹凸が直径10 μ m以下の球状または楕円球状である表面に凹凸を有する石英ガラスおよびその製造方法に係る。

【0008】本発明の石英ガラスは、例えば炉芯管、ウエハー載置用ポート等、半導体工業で使用される治具に代表される部材の素材として有用で、その表面の一部又は全部に直径10 μ m以下の球状または楕円球状の凹凸を有し、マイクロクラックのない石英ガラスである。より好ましくは前記凹凸が10000ヶ/mm²以上存在する石英ガラスがよい。このように直径10 μ m以下の球状または楕円球状の凹凸が10000ヶ/mm²以上存在することで、二酸化珪素膜など熱膨張係数の異なる酸化膜もCVD工程で密着性よく石英ガラス表面に形成されても、熱サイクルの加熱、冷却によっても剥離することが少ない。また、マイクロクラックの発生がないところから、マイクロクラックに基づく赤外線散乱反射率の変化が起ることがない上に、マイクロクラックに付着した不純物元素や該マイクロクラックに起因するパーティクルによる汚染がなく、しかも洗浄が容易である。前記石英ガラスの表面の凹凸が球状または楕円球状であるところから、長時間のエッチング処理でも凹凸が殆ど変化せず、仮令エッチング処理で球状同志の境界部分が鋭くとも、全体として表面状態が殆ど変ることがない。前記直径10 μ m以下の球状または楕円球状の凹凸とは、石英ガラス表面のすべての凹凸の内、50%以上が直径10 μ m以下の球状または楕円球状であることを

いう。前記凹凸の直径が $10\mu\text{m}$ を超える凹凸は石英ガラス表面に形成する薄膜の分子サイズを大きくする必要があり、使用できる薄膜が限定される上に、表面粗さが粗くなり、二酸化珪素などの酸化膜の密着性に劣り熱サイクルで酸化膜の剥離が起る。また、直径が $10\mu\text{m}$ を超える球状または楕円球状の凹凸を $10000\text{ヶ}/\text{mm}^2$ 以上形成することは困難である。

【0009】上記本発明の石英ガラスは、石英ガラス表面に $100\mu\text{m}$ 以下の薄膜を形成したのちHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理することで製造できる。前記エッチング処理としては、フッ酸溶液によるエッチング処理やプラズマエッチング処理などが挙げられる。また、薄膜を形成する物質としては石英ガラス表面に $100\mu\text{m}$ 以下の薄膜を形成できる物質であれば無機物質でもまた有機物質でもよく特に制限されないが、好ましくは有機物質からなる薄膜がよい。有機物質としては分子中に酸素、窒素、リン、珪素、フッ素または金属の各原子を少なくとも1つ有する有機化合物またはその混合物が好ましく使用でき、具体的には、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、アミン類、有機珪素化合物、有機ハロゲン化合物、有機金属化合物またはそれらの誘導体およびそれらの混合物などが挙げられる。特にシリコン、グリセリン、脂肪酸およびその誘導体、フッ素樹脂、クロロフルオロカーボン、フッ素ゴムなどが好適に使用される。

【0010】本発明の石英ガラスの製造方法の一例を以下に示す。すなわち、石英ガラス表面に薄膜を形成する物質をスピンナー、バーコーター、アプリケーションター、カーテンフローなどの塗布手段を用いて膜厚 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ に塗布し、乾燥したのちHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理することからなる製造方法である。前記製造方法で薄膜の膜厚が $100\mu\text{m}$ を超えるとHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理で薄膜が剥離せず、薄膜の形成された部分がエッチングされずに残り、球状または楕円球状の凹凸を形成できない上に、エッチングムラも発生して好ましくない。また、薄膜が $0.1\mu\text{m}$ 未満ではHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理で薄膜が短時間に剥離し、石英ガラス表面に凹凸が生じない。好適なエッチング条件としては、例えば5%HF溶液で30分、26%HF溶液で10分程度の処理がよいが、薄膜が厚い場合にはエッチング処理時間を長くする必要がある。また、フッ素を含有する雰囲気としては SF_6 、 NF_3 などが挙げられる。

【0011】上記HF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理で石英ガラス表面に球状または楕円球状の凹凸が形成されるのは、薄膜が形成されている部分のエッチングが抑制されるが、薄膜が薄い場合に

は薄膜の分子形状に沿ってHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気が浸透しガラス表面を部分的にエッチングすることに起因するものと考えられる。したがって、薄膜が厚い場合にはHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気が石英ガラス表面まで浸透することができないので球状または楕円球状の凹凸の形成が困難となる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0013】

【実施例】

実施例1

石鹼水のはいった槽に、石英ガラスチューブを沈め、回転したのち引上げて乾燥した。石英ガラス表面には $1\mu\text{m}$ の薄膜が形成されていた。前記石英ガラスチューブを5%HF溶液で120分のエッチングしたところ、表面に図1にみるように直径 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ の球状もしくは楕円球状の凹凸が約 $40000\text{ヶ}/\text{mm}^2$ 形成されていた。この石英ガラスチューブ表面に SiH_4 を原料として、 600°C のCVD工程で PolySi 膜を $20\mu\text{m}$ の厚さに形成した。この石英ガラスチューブについて室温から 600°C までの加熱・冷却サイクル処理を30回行ったのち、目視による観察をしたところ、 PolySi 膜に剥離やマイクロクラックの発生が確認できなかった。

【0014】実施例2

石英ガラスチューブにシリコンオイルを刷毛で塗布したのち高速で回転して、余分のシリコンオイルを吹き飛ばし膜厚 $6\mu\text{m}$ のシリコンオイル膜を形成した。前記石英ガラスチューブを25%HF溶液で60分のエッチング処理したところ、その表面には図2にみるような直径 $1\sim 8\mu\text{m}$ の球状もしくは楕円球状の凹凸が約 $80000\text{ヶ}/\text{mm}^2$ 形成されていた。この石英ガラス表面に SiH_4 を原料として、 600°C のCVD工程で PolySi 膜を $20\mu\text{m}$ の厚さに形成し、それに室温から 600°C までの加熱・冷却サイクル処理を30回施した。処理後の石英ガラスチューブについて目視による観察を行ったが、 PolySi 膜の剥離やマイクロクラックの発生が確認できなかった。

【0015】比較例1

グリセリンを石英ガラスチューブ表面に噴霧器で塗布して膜厚 $500\mu\text{m}$ のグリセリン膜を形成した。前記石英ガラスチューブを5%HF溶液で120分のエッチング処理をしたところ、石英ガラス表面には、まだらな白濁が形成されただけで、凹凸の形成がなかった。また、前記石英ガラスチューブ表面に SiH_4 を原料として、 600°C のCVD工程で PolySi 膜を $20\mu\text{m}$ の厚さに形成し、室温から 600°C までの加熱・冷却サイクル処理を30回施したところ、 PolySi 膜にはマイク

ロクラックが発生し、さらにPolySi膜の一部に剥離があった。

【0016】比較例2

石英ガラスチューブ表面にSiH₄を原料として、600℃のCVD工程でPolySi膜を20μm厚さに形成し、それを室温から600℃までの加熱・冷却サイクル処理を30回施したところ、PolySi膜にマイクロクラックが発生し、PolySi膜の一部に剥離があった。

【0017】

【発明の効果】本発明の石英ガラスは、表面に微細な球状または楕円球状の凹凸が均一に形成され、マイクロ

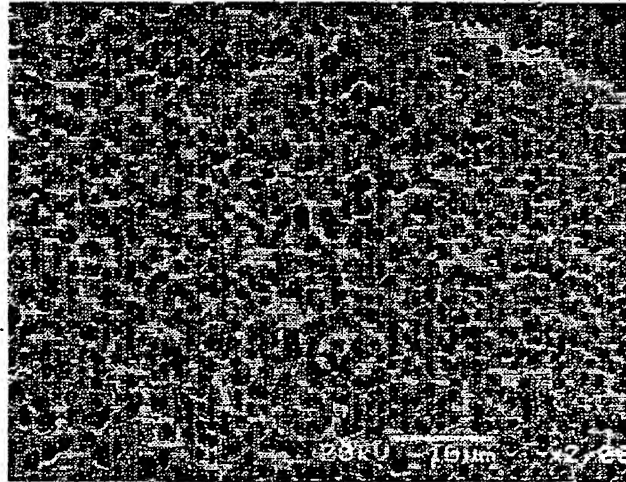
クラックのない石英ガラスである。この石英ガラスで作成した半導体処理用部材は例えば半導体製品製造におけるCVD工程で形成した二酸化珪素などの酸化膜の密着性がよく、しかも不純物元素やパーティクルによる半導体製品の汚染を起すことがなく、しかも洗浄が容易である。前記石英ガラスは石英ガラス表面に薄膜を形成し、それをHF溶液またはフッ素を含有する雰囲気などでエッチング処理することで容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

- 10 図1、2は、本発明の石英ガラス表面の走査電子顕微鏡2次電子像写真である。

【図1】

図面代用写真



【図2】

図面代用写真

